

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 59092028
PUBLICATION DATE : 28-05-84

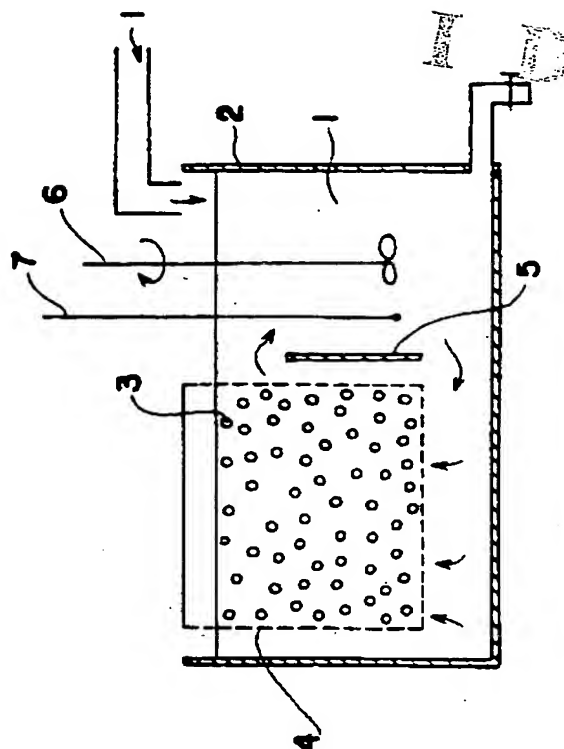
APPLICATION DATE : 18-11-82
APPLICATION NUMBER : 57202434

APPLICANT : NIPPON PAINT CO LTD;

INVENTOR : TOKUYAMA AKIO;

INT.CL. : B01J 47/10 // C02F 1/42

TITLE : ION EXCHANGE TREATMENT



ABSTRACT : PURPOSE: To enhance the contact efficiency of a liquid to be treated and a resin particle, by a method wherein ion exchange resin is held in a container for holding ion exchange resin while passing a liquid to be treated and said container is immersed in the liquid to be treated to repeatedly recirculate said liquid to be treated through said container.

CONSTITUTION: A liquid to be treated is put in a treating tank 2 and a container 4 having a predetermined amount of ion exchange resin 3 held therein is immersed in said liquid 1 to be treated. A proper recirculation stream means, for example, a barrier plate 5 and a stirrer 6 are provided in a treating tank 2 to form a rising stream in the holding container and ion exchange resin particles are floated. The holding container is one comprising a reticulated or a porous material having a volume 1.5~1,000 times by volume of the ion exchange resin required in deionizing the ion in the liquid 1 to be treated and a basket comprising a material passing the liquid to be treated but capable of holding the ion exchange resin particle.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—92028

⑬ Int. Cl.³
B 01 J 47/10
// C 02 F 1/42

識別記号

庁内整理番号
7918—4G
7430—4D

⑭ 公開 昭和59年(1984)5月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ イオン交換処理法

⑯ 特 願 昭57—202434

⑰ 出 願 昭57(1982)11月18日

⑱ 発 明 者 板井 証 弘

寝屋川市池田中町19番17号日本
ペイント株式会社内

⑲ 発 明 者 古野 伸 夫

寝屋川市池田中町19番17号日本

ペイント株式会社内

⑳ 発 明 者 徳山 昭 男

寝屋川市池田中町19番17号日本
ペイント株式会社内

㉑ 出 願 人 日本ペイント株式会社

大阪市大淀区大淀北 2 丁目 1 番
2 号

㉒ 代 理 人 弁理士 青山 蓑

外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

イオン交換処理法

2. 特許請求の範囲

1. イオン交換樹脂は保持するが、被処理液は通過するイオン交換樹脂保持容器中にイオン交換樹脂を保持し、これを被処理液中に浸漬し、イオン交換樹脂が保持容器中で浮遊するに十分な流れを被処理液中に形成させ、かつ被処理液を繰り返して循環させてイオン交換反応を起させることを特徴とするイオン交換処理法。

2. 保持容器と他の部分の被処理液の液面を実質上同一水平面で行なう第1項記載の方法。

3. イオン交換反応の反応平衡に達した事を、電導度の変化がなくなつた事で検知する第1項記載の方法。

4. 被処理液を加温して行なう第1項記載の方法。

5. イオン交換反応の反応平衡に達したら、被処理液を抜きとり、別の処理液で更に同様のイオン交換反応を繰り返すか、イオン交換樹脂を取り出

して別途処理液を満した同様の処理槽でイオン交換反応の繰り返しを多段にわたつて実施する第1項記載の方法。

6. イオン交換反応が再生と洗浄工程を含む第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はイオン交換樹脂を用いたイオン交換処理法、更に詳しくは、反応終点を適確に決定することによつて、^{イオン交換樹脂あたりの}効率と精度の高い処理のできるイオン交換処理法に関する。

イオン交換樹脂を用いたイオン交換法としては攪拌式、流動層式、移動床式、固定床式等が知られている。

攪拌式は樹脂が処理液中に分散された状態で使用されるため、樹脂粒子と処理液との接触効率は高いが、攪拌による粒子の損傷が大きいので、現在工業的には殆んど実用化されていない。次の流動層式もイオン交換樹脂が処理液中で浮遊された状態で使用され、上記同様効率は高いが、この流動層の厚みは小さくて、目的とするイオン交換反

応が完了しないまま処理液が流出してしまい、多段の流動層を必要として特定部門においてしか採用されていない。これらは処理液中のイオンの一部分の処理を目的とする場合には好都合ではあるが、処理液中のイオンを完全に処理したい場合、できる限りの精製、純度を目的とする処理においては、次のカラム法が適確であるとされている。即ち、カラム法は理論上、樹脂と処理液間のイオン交換反応（平衡反応）を連続的に無限大の段数に設定することができ、しかも目的とするイオン交換、再生および洗浄を同一のカラム中で実施し得ると云う利点があり、イオン交換樹脂による最も典型的な処理法として採用されてきた。

しかしながら近年、再生液および洗浄液の使い捨てによる公害の問題、その排水処理を含めた全体のコスト高、精製の純度の限界において、近年種々の膜技術が発達するに従い、イオン交換法自体の精製技術としての競争力が低下しつつある。

本発明者はカラム法によるイオン交換反応について鋭意研究の結果、カラム法の本質的欠点の

イオン交換樹脂粒子を固定するカラム構造そのものにあることを発見した。カラム内でのイオン交換樹脂粒子と被処理液との接触効率は非常に悪く、これは主として積層した樹脂粒子内に処理液の短絡回路を形成するためと思われ、これはまた必要量以上の樹脂を使用しなければならない原因となる。

更にカラム法以外の方法、前述の攪拌方法、流動層式では、このイオン交換樹脂粒子と被処理液との接触効率は良いものの、前述のごとく目的とするイオン交換反応が完了しないまま処理液が流出してしまい、これまた必要以上の樹脂を使用しなければならないとなつてゐる。いずれにおいても目的とするイオン交換反応を大量の樹脂、大量の再生薬剤、大量の洗浄水をもつてタレ流しを前提として構築されたイオン交換処理方法であり、省資源、省エネルギー、脱公害、高品質のニーズには完全に立ち遅れ、イオン交換膜法に見劣りがするのは明白である。

本発明者は上記の欠点のないイオン交換樹脂処

理方法を見出した。即ち、本発明はイオン交換樹脂は保持するが、被処理液は通過するイオン交換樹脂保持容器中にイオン交換樹脂を保持し、これを被処理液中に浸漬し、イオン交換樹脂が保持容器中で浮遊するに十分な流れを被処理液中に形成させ、かつ被処理液を繰り返し循環させてイオン交換反応を起させることを特徴とするイオン交換処理法を提供する。

以下、本発明を第1図および第2図を用いて説明する。第1図および第2図は本願発明を説明するための概要図である。被処理液(1)を処理槽(2)に入れ、所定量のイオン交換樹脂(3)を入れた保持容器(4)をこれに浸漬する。処理槽(2)に適当な循環流形成手段、例えば直立(5)と攪拌機(6)を設けて、保持容器内に上昇流を形成させて、イオン交換樹脂粒子を浮遊させる。

保持容器(4)は被処理液(1)中のイオンを脱イオンするために必要なイオン交換樹脂容積の1.5～1000倍、好ましくは5～50倍の容積を有する網状もしくは多孔性の素材からなる容器であ

り、被処理液は通過するがイオン交換樹脂粒子は保持することのできる素材で作られたバスケット等である。保持容器は引き揚げまたは移動等の手段により、使用済みのイオン交換樹脂を処理槽から除去する。本発明方法はカラム法と異なり、被処理水と樹脂粒子の接触面積が広く、かつ樹脂表面の液の交換がカラム法に比べて、著しく円滑であり、しかも被処理液が何回も循環させ、イオン交換反応の平衡に達するまで接触が繰り返される。この為、用いたイオン交換樹脂粒子のすべての表面が短時間のうちに有効利用できる大きな特徴を有する。イオン交換樹脂は粒径0.1～2mm、特に0.3～0.7mmのものが好ましく、0.1mmより小さいと必然的に保持容器の目の細かいものを使用せざるを得ず、循環流の形成が妨げられるため好ましくない。2mmより大きいと、樹脂体積あたりの表面積が小さくなる事、浮遊しにくくなる事で効率が低下する。現在の市販品ではかかる結果であつたが、本発明方法を規定する本質的条件ではない。樹脂粒子はできるだけ均一に分散し、局部的

な集積を生じないよう保持容器全体から均一な液流の放散を生ずる構造の処理槽および保持容器を設定するのがよい。保持容器の底から上方に流れる循環流を形成させて、イオン交換樹脂粒子の沈積を防ぐ方式が好ましい。循環流は第1図および第2図に示すごとく、回転羽根型攪拌機を用い処理槽内に適当に設定した衝立または邪魔板等を介して形成させてもよく、またポンプ等を用いて形成させてもよい。前述のごとく樹脂粒子の局部的な集積を生ぜず、かつできるだけ小さいエネルギーで均一な循環流を形成するためには、被処理液が同一水平而下で循環するのがよい。即ち、第1図および第2図に示すごとく、保持容器内の液面が他の部分の液面と実質上同一水平面を形成するようにするのがよく、更にイオン交換樹脂粒子に、上向きの流れを効果的に与えることのできる第2図の方が好ましく、これらが本発明の典型的な態様である。イオン交換樹脂粒子が浮遊するのに必要な循環流の流速は、イオン交換樹脂の粒径と密度、処理液の密度と粘度と温度、及びイオン交換樹脂

反応の平衡に達した事を正確に検出できる。これはパッチ式の上述欠点を補うに足りる重要な本質的長所である。

カラム法でも貫流点と呼ばれる交換吸着されるべきイオンが流出液中に一定濃度以上漏れ初める点を電導度のチェック、自記録で決定する事が実施されている。このカラム法の終点と本発明の終点とはその意味が本質的に異なる。即ち、カラム法において貫流点を越えて流した処理液が精製の純度を損う原因となる為、純度の高いものを要求すればするほどこの貫流の決定を厳密に実施しなければならないし、この検出においては漏れを検出する方式である限り、完全な精製はありえない。この為、かなり余裕をもつて事前に通液を停止せねばならない。即ち、実質的には終点は試行錯誤の結果でしか決められないわけで失敗、事故を完全に防ぐことはできないし、事故の修正はやり直ししかない点でも極めて能率が悪い。一方本発明では、処理液の循環は交換反応の平衡を越えて実施しても何ら支障はなく、能率向上の関点で終点

保持容器の大きさや形状によつて変化するが、通常 $0.1 \sim 500 \text{ cm} / \text{秒}$ の間にあり、 $10 \sim 100 \text{ cm} / \text{秒}$ が多い。流速が小さいと粒子を浮遊させがたく、カラム法と同等の態様に至る。流速が速いと攪拌流動のための消費動力費が大きくなるので適値を決定すれば良く、本発明方法を規定する本質的条件ではない。

本発明方法は基本的にはパッチ式であるから系が平衡状態に達したら被処理液を抜きとり、別の処理液で更に同様のイオン交換処理を繰り返すか、使用済みのイオン交換樹脂を取り換え、同一処理槽で二段以上のイオン交換処理を繰り返す実施しなくてはならない本質的な欠点を持つ。しかしながら従来の攪拌式ないしは流動層式においては一段の処理が、イオン交換反応の反応平衡に達しないままに処理液が流出してしまう重大な欠点、本発明により解消された。

本発明方法を実施するに当り、循環流路の途中に電導計を設置して被処理液の比電導度の変化を検出し、その変化がなくなつた点で、イオン交換

を決定するものである。

本発明方法は温度を高めて行なつてもよい。イオン交換樹脂粒子表面でのイオン交換反応は固相-液相界面反応であり、通常の均一反応のごとく瞬時に反応を完了させることはできない。しかし反応は明らかに化学反応であるから、温度を高めると促進できることは明白である。従来のカラム法ではカラム自体とその中のイオン交換樹脂そのものの保温は実質的に不可能であり、採用されていなかった。本発明方法では被処理液の加温および一定温度の維持は極めて容易であり、イオン交換樹脂の最適使用温度での使用が可能である。また冬場でも安定して実施し得る。年間を通じて安定して実施できることは工業的には極めて有意義なことである。

使用済の樹脂の再生処理は、本発明イオン交換処理と同様の方法で実施すればよい。即ち、使用済みのイオン交換樹脂を酸またはアルカリの濃厚液で H^+ または OH^- に交換させるイオン交換反応であり、前述手法と全く変らない。しかし、本発

明方法はこの再生処理にて次の様な特長を示す。
当初数段にわたつて再生液を必要とするけれども、順次、次回からの再生に際し2段目以後の再生液を使用する為、実質的には最初の一段の再生液のみの消費にすぎない。必要に応じて第1段の再生液もその内容を点検しておけば再使用可能であり、結局イオン交換樹脂の交換容量に等しい薬剤のみの消費に近づけられ、薬剤の浪費を極めて少くすることができた。この分排水処理コストも低減し、コスト感に大きく寄与した。

更に再生後の洗浄工程において、本発明方法は更に大きな効果を発揮する。即ち再生液、薬剤が樹脂粒子に付着していた為、これが被処理液の汚染源になつたりする事故が多い。致命的な損害を起す事があり特に注意を必要とする。カラム法での洗浄は極めて効率が悪く、大量の洗浄水とともにこれをゆつくりと通過せねばならない関係から長時間の作業を必要とする。しかし本発明方法によると、当初、数段にわたつて洗浄水の建浴を必要とするけれども、次回からの洗浄は順次くり返

し使用できる為、実質的には途中の蒸発等の損失を補給^{する}だけで良い。再生に用いた薬剤が蓄積すれば、再生処理と実質的に同じになり、前段の再生処理段数を減らすことが可能になる。即ち洗浄工程のクローズ化が可能であり、これも本発明方法の大きな特長である。こうした設備に当初かなりの投資を必要とする。大規模な再生装置にするほどに本発明効果が顕著に発揮されるので、使用済のイオン交換樹脂を1ヶ所に集めて一括して再生処理する方が好ましく、集める為のコストは本発明効果で十分補われ、大きな付加価値を発生する。排水処理設備がない為にイオン交換反応が採用され難かつた分野で、手廻にイオン交換反応が実施できる様になつた利点も大きい。

本発明方法は、医薬、食品、工業を始めとし、従来イオン交換反応が実施されているすべての分野に適用されうるが、本発明効果を最も明白に示す例として次の実施例で詳述する。

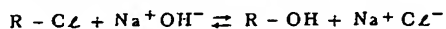
〔実施例1〕

最強塩基アニオン交換樹脂(アンバーライト

1 RA-400)をNaOHを用いて再生する反応を例示する。本発明方法を実施する第1図の装置では、水平面をカラム内と同一になる様に上部は十分な還流通路を設ける。イオン交換反応樹脂の保持槽(4)が5L、循環系に2L、計7Lの容量を持つ。ここに純水を満たし循環させ、上記樹脂(粒径0.38~0.45mmでCl⁻型の未再生)1L(湿潤)を保持槽内に入れた。樹脂粒子は保持槽の中で浮遊し、互いに接したり、固着したりすることがなく、自由に動きまわつた。処理液が循環し、くり返し効率よく粒子表面と接触することがよくわかつた。以上のことが円滑に進むよう装置、条件を調整し、用いた水を抜きとつた。

〔再生反応〕

1N-NaOHの7Lを充填し、上記循環を行なつた。上記樹脂粒子1Lは1.4当量の交換容量を持つので、必要量の5倍のアルカリを供給した事になる。第1図に示す比電導度計(7)により液比電導度を記録測定した結果を第4図のAに示す。



上記の交換反応が進むにつれて、処理液中にはOH⁻が減つてCl⁻が増えてくる。Cl⁻はOH⁻の当量電導度の1/8程度しかない為、この交換反応の推移が電導度の変化で検出される。即ち第4図Aに示すとく、この変化がなくなつた時点を上記交換の平衡に達したものとした。この時間は、処理液の循環速度が多少変つても、大きく変らなかつたが、粒子が浮遊しない遅い循環では大巾に長くなつた粒子が固定し、従来技術のカラム法に相当する場合は5時間後でもわずかな変化が残り、平衡に至らなかつた。液温を40℃に加熱すると30分で完結し、本発明効果が著しくあらわれた。

再生液を更新し同様操作をした結果を第4図B、第3回目の結果を第4図Cに示す。3回目は電導度の変化をほとんど検出しなかつた。このことによりこれ以上繰り返しても1N-NaOHを用いる再生は限界にある事を的確に把握できた。

上記再生液^は21Lを必要とし、これは従来のカラム法に比較し大きい。しかし、この再生液は別途区別して保存し、NaOHを補給して再使用に供

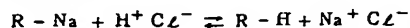
した。汚染が著しくなる初段の再生液を適時廃却するが、アルカリの無駄に廃却されなくなつた事は明白であり、省資源、公害防止の効果は絶大である。

〔洗浄工程〕

次に $1\mu S/cm$ の純水 $7L$ を満たし、上記循環を行ない、内液の比電導度の変化を記録測定した結果を第5図のAに示す。洗浄液を更新し同様操作をした結果をB、C、Dに示す。第4回目では電導度の変化を全く検出しなかつた。それぞれに用いた再生液は別途それぞれ区別して保存し再利用に供した。このとき液のアルカリ度を測定し、著しくアルカリ度の増加した初段の液から、廃却した。但しこれを前記アルカリ再生液の澱粉に用い実質的廃却を防止した。洗浄液は当初 $28L$ とかなりの量を必要としたが、合理的必要量であり無駄になつていない。しかも、この水は再利用され、実質的には $7L$ 程度の補給で、完全な洗浄ができることになる。

〔実施例2〕

実施例1と同様にして、強酸性カチオン交換樹脂(アンバーライト1R-120B) $1L$ を塩酸を用いて再生した。



上記の交換反応が進むにつれ、処理液中には H^+ が減つて Na^+ が増えてくる。 Na^+ は H^+ の当量電導度の $1/5$ 程度しかない為、この交換反応の推移は実施例1に示したアニオン交換反応より明瞭に電導度の変化で検知できた。~~交換容量が $1.9\frac{meq}{g}$ の混濁樹脂 $1L$ で $1.9\frac{meq}{g}$ の交換容量を有する再生樹脂が得られた。~~

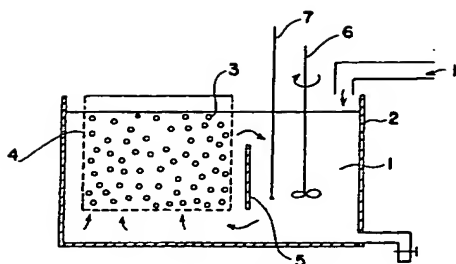
上記2種類の再生済のイオン交換樹脂を $500ml$ ずつを混合し、第1図に示す装置の保持槽に入れた。ここに比電導度 $250\mu S/cm$ の水道水を満たし、循環させると、おおよそ 20 分後には $0.2\mu S/cm$ の値になつた。この様な比抵抗の高い水は従来のイオン交換法ではこんな短時間で得られない水準であり、本発明の大きな特徴である。品質の保証された脱イオン水がバッチ式で得られる点で、工業上の品質管理上極めて好都合であり、不

良、失敗の入り込む事が全くなり、極めて安定して高純度の脱イオン水が入手できた。純水の製造で連続的に製造できる事は必ずしも利点ではなく、使用する単位毎のバッチ式の方が品質管理上好ましい。

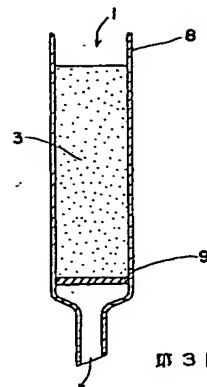
4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は本発明方法を実施するための装置の概要図、第3図はカラムの概要図、第4図は本発明方法でイオン交換樹脂を再生したときの導電度の変化、第5図は実施例1の洗浄工程における比電導度の変化を示す図である。

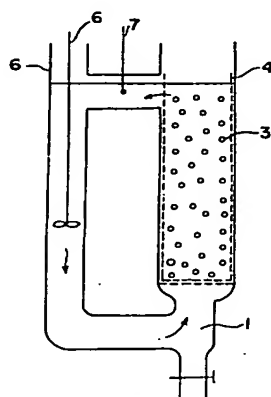
図中、(1)は被処理液、(2)は処理槽、(3)はイオン交換樹脂、(4)は保持容器、(5)は衝立、(6)は攪拌機、(7)は電導度計、(8)はカラムおよび(9)はフィルターを示す。第4図中、(A)、(B)および(C)は本発明方法を用いて C_{2H_5} 型イオン交換樹脂を再生したときの一段再生、二段再生および三段再生時の経時的電導度変化をそれぞれ示す。



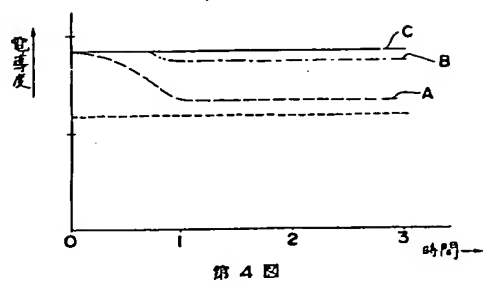
第 1 図



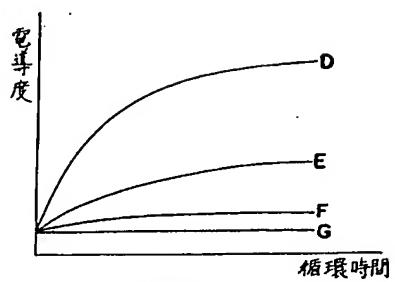
第 3 図



第 2 図



第 4 図



第 5 図

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.